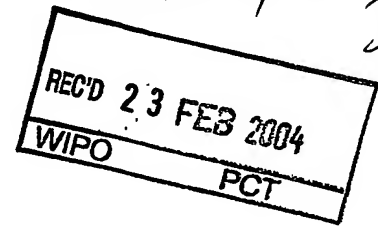


BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



E 03/13914
 JH

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 57 740.4

Anmeldetag: 10. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Geträgerter Chrom-Katalysator und seine Verwen-
 dung zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten
 und -copolymerisaten

IPC: B 01 J 37/02

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
 sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Agurks

Geträgerter Chrom-Katalysator und seine Verwendung zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue geträgerte, titanisierte Chrom-Katalysatoren für die Homopolymerisation von Ethylen und die Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen.

- 10 Ethylenhomopolymere und Copolymere von Ethylen mit höheren α -Olefinen wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Okten können z.B. durch Polymerisation mit geträgerten Titanverbindungen, den sogenannten Ziegler-Natta Katalysatoren, aber auch mit geträgerten Chromverbindungen, den sogenannten Phillips-Katalysatoren dargestellt werden. Bei der Verwendung der Polyethylenhomo- und -copolymere z.B. für das Blasfolienextrusionsverfahren ist es dabei wichtig, dass
- 15 diese eine gute Ausgewogenheit zwischen mechanischen Eigenschaften und Verarbeitbarkeit besitzen.

- Es ist bekannt, dass geträgerte Chrom-Katalysatoren sehr gut geeignet sind, Polyethylencopolymere mit guten mechanischen Eigenschaften zu liefern. Die Eigenschaften der in der Polymerisation erhaltenen Polymere sind von der Art und Weise der Darstellung des verwendeten Chrom-Katalysators abhängig, insbesondere von der Art des Trägermaterials, wie z.B. dessen chemischer Struktur, Aufbau, Oberfläche oder Porenvolumen, der Art der verwendeten Chromverbindung, der Anwesenheit von weiteren Verbindungen wie z.B. Titanverbindungen, Aluminiumalkyle oder Kohlenmonoxid, der Reihenfolge des Aufbringes der verschiedenen Komponenten oder
- 20 auch der Art der Calcinierung und Aktivierung. Es ist eine Kombination der verwendeten Ausgangsmaterialien zusammen mit der Trägerungsrezeptur, die dann den gewünschten Chrom-Katalysator für die Darstellung der Polymere entsprechend dem Anforderungsprofil der spezifischen Anwendungsgebiete ergibt.

- 30 Die geträgerten Chrom-Katalysatoren sind oftmals titanisiert, d.h. sie enthalten ausser der Chromverbindung variable Anteile einer Titanverbindung, mit deren Hilfe z.B. Einfluss auf die Molmassenverteilung und den HLMI (High load melt index) genommen werden kann. Das Aufbringen der Titanverbindung auf den Träger geschieht üblicherweise bei der Hydrogelherstellung, wobei ein SiO_2 - TiO_2 -Cogel erhalten wird. Hierin ist das Titanoxid im gesamten Trägermaterial
- 35 gleichmässig verteilt. Nachteilig daran ist, dass lediglich ein Bruchteil des gesamten Titanoxids an der Katalysatorporenoberfläche für die Polymerisation zur Verfügung steht. Es wurden daher zahlreiche Ausführungsformen von titanisierten Chrom-Katalysatoren entwickelt, in denen die Titanverbindung gezieht auf die Porenoberfläche aufgebracht wird, zumeist in einem von der Dotierung der Chromverbindung separaten Schritt.

So wird z.B. in EP-A-882740 ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Chrom-Katalysators beschrieben, wobei das Trägermaterial eine spezifische Oberfläche von 450 bis 600 m²/g besitzt und zuerst die Chromkomponente und anschliessend die Titanverbindung auf den Träger aufgebracht wird, wobei die Titanisierung bei Temperaturen von mindestens 300 °C erfolgt.

5

EP-A-882741 lehrt, dass Polyethylene mit günstigen Reissfestigkeiten bei Verwendung eines geträgerten Chrom-Katalysators erhalten werden, dessen Trägermaterial eine spezifische Oberfläche von mindestens 400 m²/g besitzt und vor der Verwendung dehydratisiert wurde und wobei zuerst die Chromkomponente und anschliessend die Titanverbindung auf den Träger aufgebracht wird.

10

Das Aufbringen einer Mischung einer Chrom- und einer Titanverbindung in einem aprotischen Lösungsmittel unter aprotischen Bedingungen auf einen Träger sind in der JP 54141893 und der JP 57049605 beschrieben.

15

Die Herstellung und Handhabung metallorganischer Verbindungen unter aprotischen Bedingungen ist jedoch technisch aufwendig und kostenintensiv, da die Lösungsmittel vor Verwendung getrocknet werden müssen. Nur wenige Chromverbindungen sind zudem in aprotischen Medien löslich. Eine Erhöhung der Löslichkeit von Chromverbindungen in aprotischen Lösungsmitteln ist oftmals nur durch aufwendige Synthese zu erreichen.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines neuen technisch weniger aufwendigen Verfahrens zur Herstellung von geträgerten, titanisierten Chrom-Katalysatoren.

25

Demgemäss wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten, titanisierten Chrom-Katalysatoren gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:

A) Kontaktieren eines Trägermaterials mit einem protischen Medium enthaltend eine Titanverbindung und eine Chromverbindung

30

B) optionales Entfernen des Lösungsmittels,

C) optionales Calcinieren des nach Schritt B) erhaltenen Präkatalysators und

35

D) optionales Aktivieren des nach Schritt B) oder C) erhaltenen Präkatalysators in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 400°C bis 1100°C.

40

Weiterhin betrifft die Erfindung neue geträgerte, titanisierte Chrom-Katalysatoren, die für die Polymerisation von Ethylen und gegebenenfalls weiterer Comonomerer geeignet sind, erhältlich nach dem erfindungsgemässen Verfahren. Im folgenden wird dieser neue geträgerte, titanisierte

Chrom-Katalysator für die Homopolymerisation von Ethylen und die Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen der Kürze halber als "erfindungsgemässer Chrom-Katalysator" bezeichnet.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten mit α -Olefinen durch Polymerisation von Ethylen oder von Gemischen aus Ethylen und α -Olefinen unter Verwendung von mindestens einem erfindungsgemässen Chrom-Katalysator, die daraus erhältlichen Ethylenhomopolymerisate und -copolymerisate und deren Verwendung zur Herstellung von Folien.

10 Dementsprechend wurde nun gefunden, dass bei Verwendung der erfindungsgemässen Chrom-Katalysatoren, Polyethylenhomo- vor allem aber -copolymere in besonders guten Ausbeuten erhalten werden. Die daraus erhaltenen Filmprodukte zeichnen sich zudem durch eine sehr hohe Durchstossfestigkeit aus.

15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es nicht zu erwarten gewesen, dass mit Hilfe dieses neuen Verfahrens ein sehr aktiver Katalysator erhalten werden kann, der zu Ethylenpolymerisate führt, die zu Folien geblasen, besonders gute mechanische Eigenschaften zeigen.

20 Ein Bestandteil des erfindungsgemässen Chrom-Katalysators ist das Trägermaterial, insbesondere ein anorganischer Feststoff, der üblicherweise porös ist. Bevorzugt sind oxidische Trägermaterialien, die noch Hydroxygruppen enthalten können. Das anorganische Metalloxid kann sphärisch oder granulär sein. Beispiele für diese Feststoffe, die im übrigen dem Fachmann bekannt sind, sind Aluminiumoxid, Siliziumdioxid (Silicagel), Titandioxid oder deren Mischoxide oder Cogeale, oder Aluminiumphosphat. Weitere geeignete Trägermaterialien können durch Modifizierung der

25 Porenoberfläche z.B. mit Verbindungen der Elemente Bor (BE-A-61,275), Aluminium (US 4,284,5,27), Silizium (EP-A 0 166 157) oder Phosphor (DE-A 36 35 715) erhalten werden. Bevorzugt wird ein Silicagel verwendet. Bevorzugt sind sphärische oder granuläre Silicagele, wobei erstere auch sprühgetrocknet sein können.

30 Bevorzugt sind feinteilige Kieselsäure-Xerogels, als Trägermaterialien, deren Herstellung beispielsweise gemäß der DE-A 25 40 279 erfolgen kann. Bevorzugt werden die feinteiligen Kieselsäure-Xerogels hergestellt durch:

a) Einsatz eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO_2) enthaltenden teilchenförmigen Kieselsäure-Hydrogels, das weitgehend kugelförmig ist und einen Teilchendurchmesser von 1 bis 8 mm aufweist und erhalten wird durch

35

a1) Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer wässrigen Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,

a2) tropfenförmiges Versprühen des entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,

40

- a3) Erstarrenlassen des versprühten Hydrosols in dem gasförmigen Medium,
- a4) Befreiung des erhaltenen weitgehend kugelförmigen Partikel des Hydrogels von Salzen ohne vorherige Alterung durch Waschen,
- b) Extraktion von mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers mittels einer organischen Flüssigkeit,
- c) Trocknung des erhaltenen Gels bis bei 180°C und einem Vakuum von 13 mbar während 30 min kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und
- d) Einstellen des Teilchendurchmessers des gewonnenen Xerogels auf 20 bis 2000 µm.

Wesentlich für den ersten Schritt a) der Herstellung des Trägermaterials ist hierin, dass ein Kieselsäure-Hydrogel eingesetzt wird, das einen relativ hohen Feststoffgehalt von 10 bis 25 Gew.-% (berechnet als SiO₂), bevorzugt von 12 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew.-% aufweist und weitgehend kugelförmig ist. Dieses Kieselsäure-Hydrogel wurde auf eine spezielle Weise, die in den Stufen a1) bis a4) beschrieben ist, hergestellt. Die Stufen a1) bis a3) sind in DE-A 21 03 243 näher beschrieben. Stufe a4), das Waschen des Hydrogels, kann beliebig erfolgen, beispielsweise nach dem Gegenstromprinzip mit bis zu 80°C warmem und schwach ammoniakalkalischem (pH-Wert bis etwa 10) Wasser.

Die Extraktion des Wassers aus dem Hydrogel (Stufe b)) erfolgt vorzugsweise mit einer organischen Flüssigkeit, die besonders bevorzugt mit Wasser mischbar ist, aus der Reihe der C₁- bis C₄-Alkohole und/oder der C₃- bis C₅-Ketone. Besonders bevorzugte Alkohole sind tert.-Butanol, i-Propanol, Ethanol und Methanol. Aus der Reihe der Ketone ist Aceton bevorzugt. Die organische Flüssigkeit kann auch aus Gemischen der oben genannten organischen Flüssigkeiten bestehen, wobei in jedem Fall die organische Flüssigkeit vor der Extraktion weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Wasser enthält. Die Extraktion kann in üblichen Extraktionsvorrichtungen, z.B. Säulenextraktoren, erfolgen.

Die Trocknung (Stufe c)) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 140°C, besonders bevorzugt von 80 bis 110°C und bei Drücken von bevorzugt 1,3 mbar bis Atmosphärendruck. Dabei sollte, aus Gründen des Dampfdrucks, einer steigenden Temperatur auch ein steigender Druck und umgekehrt zugeordnet werden.

Das Einstellen des Teilchendurchmessers des gewonnenen Xerogels (Stufe d)) kann beliebig, z.B. durch Mahlen und Sieben erfolgen.

Ein weiteres bevorzugtes Trägermaterial wird u.a. durch Sprühtrocknung von vermahlenden, entsprechend gesiebten Hydrogelen, welche hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt werden, hergestellt. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich um poröse, granuläre Partikel aus dem entsprechend gemahlenden und gesiebten Hydrogel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 20 µm, bevorzugt 1 bis 5 µm. Bevorzugt werden gemahlene

und gesiebte SiO_2 -Hydrogele verwendet.

Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser der Trägerteilchen im Bereich von 1 und 1000 μm , bevorzugt im Bereich von 10 bis 500 μm , und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 150 μm .

Das mittlere durchschnittliche Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials liegt im Bereich von 0,1 bis 10 ml/g , insbesondere von 0,8 bis 4,0 ml/g und besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 ml/g .

10

In der Regel besitzt die Trägerteilchen eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , insbesondere von 100 bis 600 m^2/g , insbesondere von 200 bis 550 m^2/g .

Die spezifische Oberfläche und das mittlere Porenvolumen werden durch Stickstoff-Adsorption gemäss der BET Methode, wie z.B. in S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller im Journal of the American Chemical Society, 60, (1939), Seite 209-319 beschrieben, bestimmt.

15

Die erfindungsgemäss verwendeten Trägerteilchen besitzen ausserdem einen mittleren Porendurchmesser von 80 bis 250 \AA , bevorzugt von 90 bis 210 \AA und besonders bevorzugt von 95 bis 200 \AA . Der mittlere Porendurchmesser in \AA wird errechnet, indem man den Zahlenwert des mittleren Porenvolumen (in cm^3/g) durch den Zahlenwert der spezifischen Oberfläche (in m^2/g) teilt und diesen Wert mit 40000 multipliziert.

20

Geeignete Trägermaterialien sind auch im Handel bekannt und erhältlich.

25

Das Trägermaterial kann vor der Verwendung in dem erfindungsgemässen Verfahren auch schon partiell oder ganz modifiziert werden. Das Trägermaterial kann z.B. unter oxidierenden oder nicht-oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Fluorierungsmitteln, wie beispielsweise Ammoniumhexafluorosilikat, behandelt werden. So kann unter anderem der Wasser- und/oder OH-Gruppengehalt variiert werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial vor seiner Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren im Vakuum 1 bis 10 Stunden bei 100 bis 200°C getrocknet.

30

In Schritt A) wird das Trägermaterial mit einem protischen Medium enthaltend, bevorzugt bestehend aus einer Titanverbindung und einer Chromverbindung kontaktiert. Die Titan- und die Chromverbindung können dabei im protischen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert sein und sind bevorzugt beide gelöst. Die Titan- und die Chromverbindung können in beliebiger Reihenfolge, gleichzeitig oder als vorvermisches Gemisch mit dem Lösungsmittel kontaktiert werden. Bevorzugt werden die Titan- und die Chromverbindung separat, in beliebiger Reihenfolge, mit dem Lösungsmittel gemischt. Die Reaktionszeit liegt üblicherweise im Bereich von 10 sec bis 24 Stunden.

40

den, bevorzugt von 1 min bis zu 10 h und besonders bevorzugt von 10 min bis 5 h bevor der Kontakt mit dem Trägermaterial erfolgt.

Als Titanverbindung wird bevorzugt eine vierwertige Verbindung der Formel $(\text{RO})_n\text{X}_{4-n}\text{Ti}$ eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und aus einem Si- oder C-organischen Substituenten mit 1 bis 20 C-Atomen bestehen, wie z.B. einem C_1 - C_{20} linearem, verzweigten oder cyclischen Alkyl wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl und n-Octyl, einem C_6 - C_{18} -Aryl, wie z.B. Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl und 1-Phenanthryl oder einem Trialkylsilyl, wie z.B. Trimethylsilyl oder Triethylsilyl. Bevorzugt ist R ein lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 Alkyl wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl. Als X kommen Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod in Betracht, bevorzugt Chlor. n ist eine Zahl von 0 bis 4 und bevorzugt 4. Auch Mischungen verschiedener Titanverbindungen können eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Titanverbindung im protischen Lösungsmittel löslich, daher werden Titanetraalkoxide bevorzugt eingesetzt, weil sie in sehr vielen Lösungsmitteln gute Löslichkeiten besitzen. Neben Verbindungen des Titans mit einfachen aliphatischen Alkoxiden, kommen auch bifunktionale Liganden, wie Bisalkoxide oder Ethoxyamine in Betracht. Besonders geeignet sind Bis(triethanolamin)bis(isopropyl)titanat oder Ammoniumsalze von Milchsäure-Titan-Komplexen, die in Wasser löslich sind.

Die Chromverbindungen können anorganische oder organische Gruppen enthalten. Bevorzugt sind anorganische Chromverbindungen. Beispiele geeigneter Chromverbindungen sind ausser Chromtrioxid und Chromhydroxid, Salze des dreiwertigen Chroms mit organischen und anorganischen Säuren wie Chromacetat, -oxalat, -sulfat und -nitrat sowie Chelate des dreiwertigen Chroms wie Chromacetylacetonat. Hiervon werden Chrom(III)-nitrat-9-hydrat und Chromacetylacetonat ganz besonders bevorzugt verwendet.

Das protische Medium ist ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das aus 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 100 Gew.-% protischem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus protischen Lösungsmitteln und aus 99 bis 0 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 Gew.-% aprotischem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus aprotischen Lösungsmitteln besteht, jeweils bezogen auf das protische Medium.

Protische Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole $\text{R}^1\text{-OH}$, Amine $\text{NR}^1_{2-x}\text{H}_{x+1}$, C_1 - C_5 Carbonsäuren, und anorganische wässrige Säuren wie verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, Wasser, wässriger Ammoniak oder Gemische davon, bevorzugt Alkohole $\text{R}^1\text{-OH}$, wobei R^1 unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^2_3 , R^2 unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und x für 1 oder 2 steht. Als R^1 oder R^2 kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 -

- C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^1 oder zwei R^2 jeweils zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^1 und R^2 auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Carbonsäuren sind C_1 - C_3 Carbonsäure, wie Ameisensäure oder Essigsäure. Bevorzugte Alkohole R^1 -OH sind Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 2,2-Dimethylethanol oder 2,2-Dimethylpropanol, insbesondere Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol oder 2-Ethylhexanol. Bevorzugt ist der Wassergehalt des protischen Mediums kleiner als 20 Gew.-%.
- Aprotische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Isooktan, Nonan, Dodekan, Cyclohexan, Benzol oder einem C_7 bis C_{10} -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol.
- Das Trägermaterial kann in beliebiger Weise mit dem protischen Medium enthaltend die Titan- und die Chromverbindung kontaktiert werden. So kann das Gemisch aus protischem Medium, Titan- und Chromverbindung zu dem Trägermaterial gegeben werden oder das Trägermaterial in das Gemisch eingebracht werden. Das Trägermaterial kann auch vorher in einem Suspendiermittel aufgeschlämmt werden. Das Gemisch aus verwendetem Suspendiermittel und protischen Medium besteht aus 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 100 Gew.-% protischem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus protischen Lösungsmitteln und aus 99 bis 0 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 Gew.-% aprotischem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus aprotischen Lösungsmitteln besteht, jeweils bezogen auf das Gemisch aus verwendetem Suspendiermittel und protischen Medium. Das Suspendiermittel ist bevorzugt ebenfalls das erfindungsgemässe protische Medium.
- Die Chromverbindung liegt in einer Konzentration von üblicherweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das protische Medium vor. Die Titanverbindung liegt in einer Konzentration von üblicherweise 0,05 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das

protische Medium vor. Das molare Verhältnis von Chromverbindung zu Titanverbindung liegt üblicherweise im Bereich von 10:1 bis 1:10, bevorzugt von 5:1 bis 1:7 und besonders bevorzugt von 4:1 bis 1:5.

- 5 Im allgemeinen erfolgt die Beladung in einem Gewichtsverhältnis von Trägergeteilchen:Ti in der Titanverbindung von 100:0,1 bis 100:12, insbesondere 100:1 bis 100:6 und in einem Gewichtsverhältnis von Trägergeteilchen:Chrom in der Chromverbindung von 100:0,1 bis 100:10, insbesondere 100:0,3 bis 100:3.
- 10 Reaktionsschritt A) kann bei Temperaturen von 0 bis 150°C durchgeführt werden. Aus Kostengründen wird Raumtemperatur bevorzugt.
- 15 Das Lösungsmittel kann im anschliessenden Schritt B), vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 10 mbar bis 1 mbar optional entfernt werden. Bevorzugt wird ein Teil oder das gesamte Lösungsmittel entfernt. Der so erhaltene Präkatalysator kann vollständig trocken sein oder eine gewisse Restfeuchte aufweisen. Bevorzugt betragen die noch enthaltenen flüchtigen Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den noch nicht aktivierten chromhaltigen Präkatalysator.
- 20 Der aus Reaktionsschritt B) erhaltene Präkatalysator kann gleich Schritt D) unterzogen werden oder aber vorher in Schritt C) in einer wasserfreien Inertgasatmosphäre bei Temperaturen grösser 280°C calciniert werden. Bevorzugt wird die Calcinierung bei Temperaturen zwischen 280 und 800°C in einem Wirbelbett für 10 bis 1000 Minuten durchgeführt.
- 25 Die so erhaltene Zwischenstufe aus Schritt B) oder C) wird dann in Schritt D) unter oxidierenden Bedingungen, beispielsweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 400 bis 1000°C aktiviert. Vorzugsweise wird die aus Schritt B) oder C) erhaltene Zwischenstufe im Wirbelbett direkt durch Austausch des Inertgases gegen ein sauerstoffhaltiges Gas und durch Erhöhung der Temperatur auf die Aktivierungstemperatur aktiviert. Vorteilhafterweise wird hierbei
- 30 in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten, insbesondere 150 bis 750 Minuten, auf 400 bis 1100°C, insbesondere 500 bis 800°C, erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch der erfindungsgemäss zu verwendende Phillipskatalysator resultiert. Die Maximaltemperatur der Aktivierung ist dabei unterhalb, bevorzugt mindestens 20 bis 100°C unterhalb der Sintertemperatur
- 35 der Zwischenstufe aus Schritt B), bzw. C). Diese Oxidation kann auch in Gegenwart geeigneter Fluorierungsmittel, wie beispielsweise Ammoniumhexafluorsilikat, erfolgen.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der geträgerten, titanisierten Chrom-Katalysatoren ist dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte enthält:

- A) Kontaktieren eines Trägermaterials mit einem protischen Medium enthaltend eine Titanverbindung und eine Chromverbindung
- B) Entfernen des Lösungsmittels,
- C) Calcinieren des nach Schritt B) erhaltenen Präkatalysators und
- D) Aktivieren des nach Schritt C) erhaltenen Präkatalysators in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 400°C bis 1100°C.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, welches aus den Schritten A) bis D) besteht.

Der erfindungsgemässe Chrom-Katalysator weist vorteilhafterweise einen Chromgehalt von 0,1 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-% und einen Titangehalt von 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% auf.

Die erfindungsgemässen Katalysatorsysteme zeichnen sich durch eine geringe Induktionsperiode bei der Alk-1-enpolymerisation aus.

Der resultierende erfindungsgemäss zu verwendende Chrom-Katalysator kann vor seiner Verwendung auch noch in Suspension oder in der Gasphase reduziert werden, beispielsweise durch Ethylen und/oder α -Olefine, Kohlenmonoxid oder Triethylboran oder er kann durch Silylierung modifiziert werden. Das molare Verhältnis von Reduktionsmittel zu Chrom (des zu reduzierenden erfindungsgemässen Chrom-Katalysators) liegt üblicherweise im Bereich von 0,05:1 bis 500:1, vorzugsweise 0,1:1 bis 50:1, insbesondere von 0,5:1 bis 5,0:1.

In Suspension liegt die Reduktionstemperatur im allgemeinen im Bereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100°C und der Druck im Bereich von 0,1 bis 500 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200 bar.

Die Reduktionstemperatur im Wirbelschichtverfahren liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 1000°C, vorzugsweise 10 bis 800°C, insbesondere 10 bis 600°C. In der Regel führt man die Gasphasenreduktion im Druckbereich von 0,1 bis 500 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 bar und insbesondere im Bereich von 5 bis 20 bar durch.

Bei der Gasphasenreduktion wird im allgemeinen der zu reduzierende Chrom-Katalysator in einem Wirbelbettreaktor mit einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise Stickstoff oder Argon, gewirbelt. Der Trägergasstrom wird üblicherweise mit dem Reduktionsmittel beladen, wobei unter Normalbedingungen flüssige Reduktionsmittel vorzugsweise einen Dampfdruck von mindestens 1

mbar haben.

Der erfindungsgemässe Chrom-Katalysator eignet sich hervorragend für die Herstellung von Homopolymerisaten des Ethylens und Copolymerisaten des Ethylens mit α -Olefinen in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen bekannten Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 300°C und unter Drücken von 5 bis 400 bar, wie Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren im Rührautoklaven oder im Schleifenreaktor, gerührte Gasphase oder Gasphasenwirbelschichtverfahren, die kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäss stark von der Polymerisationsmethode ab.

Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, und Drücke i.a. im Bereich von 1 bis 400 bar eingestellt. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, wie iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst, wie beispielsweise höheren Olefine wie z.B. Propen, Buten oder Hexen in verflüssigtem oder flüssigem Zustand verwendet werden. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 Gew.%. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-3 242 150 und US-3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden.

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäss die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren bevorzugt. Es hat sich gezeigt, dass trotz der vielfältigen Bearbeitungsschritte und der sprühgetrockneten Trägermaterialien kein Feinstaub während der Gasphasenpolymerisation gebildet wird. In der Regel wird dort eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden.

Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Die besondere Katalysatorzusammensetzung ermöglicht es jedoch ohne weiteres die erfindungsgemässen Polymerisate aus einem einzigen Reaktor zu erhalten.

Beispiele für geeignete α -Olefine, welche mit Ethylen copolymerisiert werden können, sind Mono- und Diolefine mit drei bis 15 Kohlenstoffatomen im Molekül. Gut geeigneter α -Olefine dieser Art sind Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen oder 1-Pentadecen sowie die konjugierten und nicht konjugierten Diolefine Butadien, Penta-1,3-dien, 2,3-Dimethylbutadien, Penta-1,4-dien, Hexa-1,5-dien und Vinylcyclohexen. Auch Mischungen dieser Comonomeren können verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man 1-Buten, 1-Hexen oder

1-Octen und insbesondere 1-Hexen.

Zur Steuerung der Molmasse kann vorteilhaft Wasserstoff als Reglersubstanz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

5

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation der Alk-1-ene mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren in Gegenwart von Organometallverbindungen der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente durchzuführen. Gut geeignete derartige Verbindungen sind homoleptische C₁- bis C₁₀-Alkyle des Lithiums, Bors, Aluminiums oder Zinks wie n-Butyllithium, Triethylbor, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und Diethylzink. Ferner sind auch noch C₁- bis C₁₀-Dialkylaluminiumalkoxide wie Diethylaluminiummethoxid gut geeignet. Weiterhin können Dimethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid oder Diethylaluminiumchlorid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind n-Butyllithium oder Trihexylaluminium als Organometallverbindung. Auch Mischungen der oben beschriebenen Organometallverbindungen sind im allgemeinen gut geeignet.

10

15

20

Das molare Verhältnis Organometallverbindung:Chrom liegt üblicherweise im Bereich von 0,1:1 bis 50:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 50:1. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle jedoch auch gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge von der Verunreinigung der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen.

25

30

Die erfindungsgemäßen Chrom-Katalysatoren können auch zusammen mit einem anderen zur Polymerisation von α -Olefinen geeigneten Katalysator in den obigen Polymerisationsverfahren verwendet werden. Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Chrom-Katalysator zusammen mit einem anderen, für die Polymerisation von α -Olefinen üblichen, geträgerten Chrom-Katalysator verwendet. Der Einsatz von zwei verschiedenen geträgerten Chrom-Katalysatoren ist z.B. in WO 92/17511 beschrieben. Auch können zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Chrom-Katalysatoren gleichzeitig polymerisiert werden. Besonders bevorzugt wird zur Polymerisation ein erfindungsgemäßer Chrom-Katalysator zusammen mit einem geträgerten, nicht titanisierten Chrom-Katalysator eingesetzt. Mischungen aus titanisierten und nicht titanisierten geträgerten Chrom-Katalysatoren sind z.B. in US-3 798 202 beschrieben, wobei hier jedoch die Titanisierung erst nach der Trägerung der Chromkomponente erfolgt.

35

Die beiden verschiedenen Phillips-Katalysatoren können, bevor sie mit dem Monomeren in Berührung kommen, vermischt werden und dann gemeinsam in den Reaktor dosiert werden, oder sie können getrennt voneinander zum Beispiel an mehreren Stellen in den Reaktor dosiert werden.

40

Die erfindungsgemässen Homo- und copolymerisate des Ethylens haben üblicherweise eine Dichte, gemessen nach DIN 53479, im Bereich von 0,9 bis 0,97 g/cm³, vorzugsweise im Bereich von 0,92 bis 0,96 g/cm³ und besonders bevorzugt im Bereich von 0,925 bis 0,945 g/cm³ und eine Schmelzflussrate (MI (190°C/2,16 kg), bzw. HLMI (190°C/21,6 kg)), gemessen nach DIN 53735 unter unterschiedlichen Belastungsgewichten (in Klammern), wobei der MI im Bereich von 0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 1 g/10 min und besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,6 g/10 min und der HLMI im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 30 g/10 min und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 g/10 min ist.

Das Gewichtsmittel der Molmasse Mw liegt im allgemeinen im Bereich von 10000 bis 7000000, vorzugsweise im Bereich von 100000 bis 500000 g/mol. Die Molmassenverteilung Mw/Mn, gemessen nach der Methode der GPC (Gelpermeationschromatographie) bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol gegen Polyethylenstandard, liegt üblicherweise im Bereich von 3 bis 50, vorzugsweise im Bereich von 8 bis 30, und besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 30.

Im allgemeinen werden die im Reaktor erzeugten Polymerisate des Ethylens in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Schmelzflussrate und die Dichte des Extrudats können sich dann von den entsprechenden Grössen des Rohpolymerisats unterscheiden, liegen aber weiterhin im erfindungsgemässen Bereich.

Bei der Olefinpolymerisation, bei der der erfindungsgemäss hergestellte Katalysator eingesetzt wird, können Homopolymere von Ethylen oder Copolymere von Ethylen mit einem Comonomer mit 3 bis 12 C-Atome in einer Menge von bis zu 10 Mol.-% Comonomer im Copolymer hergestellt werden. Bevorzugt Copolymere enthalten von 0,3 bis 1,5 Mol.-% Hexen, bezogen auf das Polymere und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Mol.-% Hexen.

Das erfindungsgemässe Ethylencopolymer kann mit anderen Olefinpolymeren, insbesondere Ethylenhomo- und copolymeren auch Mischungen bilden. Diese Mischungen können einerseits durch das oben beschriebene gleichzeitige polymerisieren mehrerer Chrom-Katalysatoren hergestellt werden. Andererseits kann man diese Mischungen auch einfach durch nachträgliches Blenden der erfindungsgemässen Polymere mit anderen Ethylenhomopolymerisaten bzw. -copolymerisaten erhalten. MFI, HLMI, Dichte, Comonomergehalt, Mw und Mw/Mn dieser Mischungen liegen bevorzugt ebenfalls in dem Bereich der Polymerisate, welche mit nur einem der erfindungsgemässen titanhaltigen Chrom-Katalysatoren hergestellt werden.

Die Ethylencopolymere, Polymermischungen und Blends können außerdem noch an sich bekannte Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie Verarbeitungsstabilisatoren, Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinflüsse, übliche Additive wie Gleitmittel, Antioxidationsmittel, Anti-blockmittel und Antistatika, sowie gegebenenfalls Farbstoffe. Art und Menge dieser Zusatzstoffe

sind dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemässen Polymere können auch nachträglich noch modifiziert werden durch Grafting, Vernetzung, Hydrierung oder andere Funktionalisierungsreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind.

Die erfindungsgemässen Polymerisate eignen sich z.B. hervorragend zur Herstellung von Folien auf Blasfolienanlagen bei hohen Ausstoßleistungen. Folien, welche die erfindungsgemässen Polymerisate enthalten, zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus. Bemerkenswert ist auch die hohe Durchstossfestigkeit der daraus erhaltenen Folien.

Die so erhaltenen Folien eignen sich insbesondere für den Verpackungsbereich sowohl für hochbeanspruchbare Schwertsackverpackungen als auch für den Lebensmittelbereich. Weiterhin zeigen die Folien nur geringe Blockneigung und sind daher auch ohne oder mit nur geringen Gleit- und Antiblockmittelzusätzen maschinengängig.

Der erfindungsgemässe Phillips-Katalysator weist besondere unerwartete Vorteile auf. Er eignet sich hervorragend für die Homo- und Copolymerisation des Ethylens nach den üblichen und bekannten particle-form-Verfahren in einer Gasphasenwirbelschichtpolymerisation. Hierbei liefert er mit hoher Produktivität (Co)Polymerisate von vorzüglicher Morphologie und guter Verarbeitbarkeit. Insbesondere zeigt der erfindungsgemässe Katalysator auch bei niedrigeren Aktivierungstemperaturen ein gutes Comonomereinbauverhalten und hohe Produktivitäten. Die mit Hilfe des erfindungsgemässen Phillips-Katalysators hergestellten (Co)Polymerisate eignen sich daher besonders hervorragend für die Verarbeitung nach dem Folienblas- und Blasformverfahren.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Produktivität des Katalysators bezieht sich auf die Menge isoliertes Polymerisat pro Menge eingesetztem Phillips-Katalysator in g.

Die Schmelzfließrate wurde nach ISO 1133 bei 190°C unter einer Last von 21,6 kg (190°C/21,6 kg, HLMI) und unter einer Last von 2,16 kg (190°C/2,16 kg, MI) ermittelt.

Die Dichte [g/cm³] wurde nach ISO 1183 bestimmt.

Die Schüttdichte (SD) [g/l] wurde nach DIN 53468 ermittelt.

Die Spannungsrißbeständigkeit (ESCR = Environmental Stress Crack Resistance) wurde im Basell eigenen Rundscheiben-Bolzentest (RB) bestimmt. Prüfbedingungen: scheibenförmiger (hergestellt aus einer Pressplatte, Durchmesser 38 mm, Dicke 1 mm, einseitig geritzt mit einer Kerbe

von 20 mm Länge und 200 µm Tiefe) werden bei 50 bzw. 80°C in eine 5%ige wässrige Lösung Lutensol® FSA eingetaucht und mit einem Gasdruck von 3 bar belastet. Gemessen wird die Zeit bis zum Auftreten von Spannungsrissen, die einen Druckabfall in der Messapparatur bewirken (in h).

5

Die Messung des Dart Drop Impact erfolgte an 20 µm Folien nach ASTM 1709 A.

Der Staudinger Index (η)[dl/g] wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Dekalin).

10

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte M_n , M_w und M_w/M_n erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-Chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

15

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

	T_{poly}	Temperatur während der Polymerisation
20	M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
	M_n	Zahlenmittel der Molmasse
	Dichte	Polymerdichte
	DDI	Dart drop impact
	ESCR	Environmental stress crack resistance
25	Vol.%	Vol%- Anteil der angegebenen Komponente während der Polymerisation
	Prod.	Produktivität des Katalysators in g erhaltenem Polymer pro g eingesetzter Katalysator
	HLMI	Schmelzflussrate bei einem Auflagegewicht von 21,6 kg
	THA	Menge an eingesetztem Trihexylaluminium

30 Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiel 1

Das Trägermaterial wurden gemäß DE 2540 279 hergestellt.

35 Herstellung des Kieselsäure-Xerogels

Es wurde eine in der Figur in DE-A 2 103 243 dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer beträgt 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmischstrecke) 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer ist eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schließen sich vier weitere Bohrungen

40

mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm beträgt. Für die primäre Mischzone ist demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10:1. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone liegt dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wurde ein flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunststoffschlauches geschoben.

Beschickt wurde diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33-gewichtsprozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO_2 und 8 Gew.-% Na_2O durch Verdünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 s in der Nachmischzone verbleibt, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wurde. Der Strahl zerteilt sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergingen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarrten. Die Kugeln hatten eine glatte Oberfläche, waren glasklar, enthielten etwa 17 Gew.-% SiO_2 und hatten folgende Kornverteilung

> 8 mm	10 Gew.-%
6 – 8 mm	45 Gew.-%
4 – 6 mm	34 Gew.-%
< 4 mm	11 Gew.-%

(Die Kornverteilung kann durch Verwendung anderer Düsenmundstücke beliebig variiert werden.) Die Hydrogel-Kugeln wurden am Ende ihres Fluges in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogel-Kugeln gefüllt war, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen wurden.

Durch Sieben wurden die Kugeln isoliert, die einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm haben und 112 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsfass gefüllt, welches einen Zulauf an der Oberseite, einen Siebboden und einen schwanenhalsförmigen Überlauf hatte, welcher an der Fassunterseite angeschlossen ist, und den Flüssigkeitsstand im Fass so hoch hält, dass die Hydrogel-Kugeln vollkommen mit Flüssigkeit bedeckt sind. Das Hydrogel wurde mittels Methanol extrahiert.

Die dabei erhaltenen Kugeln wurden dann solange getrocknet (12 Stunden bei 120°C unter einem Vakuum von 20 mbar), bis bei 180°C unter einem Vakuum von 13 mbar während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftrat.

Anschließend wurden die getrockneten Kugeln gemahlen und durch Sieben die Xerogel-Teile isoliert, die Durchmesser von 40 bis 300 µm haben. Das Porenvolumen betrug 1,9 ml/g.

- 5 Zu einer Lösung von 11,6 g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 700 ml Methanol wurden 39 ml Titantetraisopropylat hinzugefügt. Die Lösung von Chrom(III)nitrat-Nonahydrat und Titantetraisopropylat in Methanol war klar und ohne Trübung. Die so erhaltene Lösung wurde zu 150 g des oben beschriebenen Kieselgelträgers gegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde verrührt und sodann im Rotationsverdampfer bei 80°C unter Anlegen eines Unterdrucks zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 1 Gew.% Chrom und 4 Gew.% Titan bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Vergleichsbeispiel V1

- 15 Beispiel 1 wurde ohne die Zugabe von Titantetraisopropylat ausgeführt. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 1 Gew.% Chrom bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Beispiel 2

- 20 400 g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat wurden in einem Lösungsreaktor in 6,5 l Methanol unter Rühren gelöst. Nach einstündigem Rühren wurden 0,97 l Titantetraisopropylat zugefügt und 5 min nachgerührt. Anschließend wurde diese Lösung innerhalb von 1 Stunde zu 5 kg des Kieselgelträgers Sylopol SG332 5N (kommerziell erhältlich von Fa. Grace) in einem Doppelkonustrockner gepumpt. Der Lösungsreaktor wurde sodann mit 1,5 l Methanol gespült, das dann ebenfalls zum Träger dosiert wurde. Danach wurde die Suspension noch für 1 Stunde gerührt, die Suspension anschliessend auf 95°C erhitzt und bei 900 mbar das Methanol abdestilliert. Nach ca. 3 Stunden wurde der Druck auf 300 mbar herabgesetzt und das Produkt bei diesen Bedingungen noch weitere 2 Stunden lang getrocknet. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 1 Gew.% Chrom und 3 Gew.% Titan bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Vergleichsbeispiel V2

- 30 Es wurde in Analogie zu Beispiel 2 gearbeitet, unter Verwendung von 5 kg des Kieselgelträgers Sylopol SG332 5N und 120 g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat, jedoch ohne die Zugabe von Titantetraisopropylat. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 0,3 Gew.% Chrom bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Beispiel 3

- 35 In einem Lösungsreaktor wurden 1000 g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat und 21 l Methanol unter Rühren gemischt. Nach einstündigem Rühren wurden zu dieser Lösung 2,3 l Titantetraisopropylat zugegeben und 5 min verrührt. Anschließend wurde diese Lösung innerhalb von 1 Stunde zu 18 kg des Kieselgelträgers XPO2107 (kommerziell erhältlich von Fa. Grace) (welcher zuvor in diesem Doppelkonustrockner über 7 Stunden bei 130°C und 10 mbar getrocknet wurde), in einen
- 40

Doppelkonustrockner unter gleichmässiger Rotation gepumpt. Nach der Zugabe wurde der Lösungsreaktor mit 5 l Methanol gespült und diese Spüllösung ebenfalls zum Kieselgelträger zugegeben. Die Suspension wurde 1 weitere Stunde gerührt und sodann bei 90°C unter Anlegen von Vakuum getrocknet, bis bei einer Temperatur von 100°C ein Druck von 10 mbar über 1 Stunde erreicht wurde. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 0,7 Gew.% Chrom und 2 Gew.% Titan bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Vergleichsbeispiel V3

In einem Lösungsreaktor wurden 3,5 l Titanetraisisopropylat mit 20 l Heptan unter Rühren gemischt. Nach 10 minütigem Rühren, wurde die Lösung innerhalb von 1 Stunde auf 18 kg des Kieselgelträgers XPO2107 (welcher zuvor in diesem Doppelkonustrockner über 7 Stunden bei 130°C und 10 mbar getrocknet wurde), in einen Doppelkonustrockner unter gleichmässiger Rotation gepumpt. Der Lösungsreaktor wurde mit 5 l Heptan gespült und diese Spüllösung ebenfalls in den Doppelkonustrockner überführt. Sodann wurde die Suspension 1 Stunde lang gerührt. Anschließend wurde bei 90°C unter Anlegen von Vakuum getrocknet, bis bei einer Temperatur von 100°C ein Druck von 10 mbar über 1 Stunde erreicht wurde. Dann wurden im Lösungsreaktor 1000 g Chrom(III)nitrat-Nonahydrat und 23 l Methanol unter Rühren gemischt. Nach einstündigem Rühren wurde diese Lösung innerhalb von 1 Stunde zu der geträgerten Titanverbindung im rotierenden Doppelkonustrockner gepumpt. Nach der Zugabe wurde der Lösungsreaktor mit 5 l Methanol gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Doppelkonustrockner überführt. Die Suspension wurde 1 weitere Stunde gerührt und sodann bei 90°C unter Anlegen von Vakuum getrocknet, bis bei einer Temperatur von 100°C ein Druck von 10 mbar über 1 Stunde erreicht wurde. Der so erhaltene Präkatalysator enthält 0,7 Gew.% Chrom und 3 Gew.% Titan bezogen auf das Gewicht des Präkatalysators.

Aktivierung

Die Aktivierung erfolgt bei 600 bzw. 650°C mit Luft in einem Wirbelschichtaktivator. Zur Aktivierung wird der Präkatalysator innerhalb 1 Stunde auf 300°C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, anschließend bis auf die gewünschte Aktivierungstemperatur aufgeheizt, 2 (Beispiele 1 und V1) bzw. 5 Stunden (Beispiele 2, 3, V2 und V3) bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt, wobei bei einer Temperatur von 300°C unter Stickstoff abgekühlt wird. Die Präkatalysatoren aus den Beispielen 1, V1 und V2 wurden auf eine Aktivierungstemperatur von 750°C, der Präkatalysator aus Beispiel 2 auf eine Aktivierungstemperatur von 600°C und die Präkatalysatoren aus den Beispielen 3 und V3 auf eine Aktivierungstemperatur von 520°C aufgeheizt.

Polymerisation

Die Polymerisationsversuche in Tabelle 1 wurden in einem 180l-PF (= particle forming loop reactor)-Schleifenreaktor unter den in Tabelle 1 genannten Bedingungen bei einem Gesamtdruck von

40 bar und einem Ausstoß von 25 kg/h durchgeführt (Suspensionsmittel Isobutan). Als Katalysator dienten die Katalysatoren gemäss der Beispiele 1 und V1.

5 Die Polymerisationversuche in Tabelle 2 erfolgten in einem kontinuierlichen Gasphasenwirbelschichtreaktor (*Lupotech G* nach WO99/29736 A1) unter den in den Tabellen genannten Bedingungen bei einem Gesamtdruck von 20 bar und einem Ausstoß von 50 kg/h.

10 Die im Gasphasenverfahren hergestellten Produkte wurden auf einer ZSK 40 bei 200°C unter Schutzgas granuliert. Die Verarbeitung zu Folien erfolgte auf einer Blasfolienanlage der Fa. W&H mit einem 60/25D Extruder. Als Katalysator dienten die Katalysatoren gemäss der Beispiele 2, V2, 3 und V3.

15 Die Ergebnisse der Polymerisationen und Produktprüfungen sind in den Tabellen zusammengefasst

20

25

30

35

40

Tabelle 1: Polymerisation in der Schleife

Katalysator aus Bsp.	T _{Poly} [°C]	Vol.% C ₂ H ₄	Vol.% C ₆ H ₁₂	Prod. [g/g]	Schüttichte [g/l]	HLMI [g/10min]	Dichte [g/cm ³]	Mw/Mn	ESCR 50°C [h]
1	104,5	15	0,11	15625	466	12,7	0,9557	14	4
V1	106,6	10,1	0,14	5100	470	9,9	0,9565	12	6

Tabelle 2: Polymerisation in der Gasphase

Katalysator aus Bsp.	T _{Poly} [°C]	THA [g/h]	Vol.% C ₂ H ₄	Vol.% C ₆ H ₁₂	Prod. [g/g]	HLMI [g/10min]	Dichte [g/cm ³]	Mw/Mn	ESCR 80°C [h]	DDI [g]
2	113	0,45	54,8	0,39	3799	25,8	0,9393	20	17	
V2	112,2	0,4	55,4	0,33	7136	23,6	0,9394	10,2	13	
3	103,5	0,5	53,4	1,05	3692	19,6	0,9323	25,5		163
V3	103,5	0,5	52,8	1,02	2921	16,5	0,9339	35,2		158

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von geträgerten, titanisierten Chrom-Katalysatoren gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:

5

- A) Kontaktieren eines Trägermaterials mit einem protischen Medium enthaltend eine Titanverbindung und eine Chromverbindung
- B) optionales Entfernen des Lösungsmittels,
- C) optionales Calcinieren des nach Schritt B) erhaltenen Präkatalysators und
- D) optionales Aktivieren des nach Schritt B) oder C) erhaltenen Präkatalysators in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 400°C bis 1100°C.

10

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Silicagel ist.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromverbindung eine anorganische Chromverbindung ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Chromverbindung Chrom(III)nitrat-Nonahydrat ist

25

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanverbindung Titanetraisopropylat, Titanetra-n-butylat oder eine Mischung dieser beiden Titanverbindungen ist.

30

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das protische Medium Methanol ist.

7. Katalysatorsystem erhältlich nach einem Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 6.

35

8. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach den Anspruch 7.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet dass, bei der Polymerisation als Monomere Ethylen oder eine Monomermischung aus Ethylen und/oder C₃-C₁₂-1-Alkene, die mindestens 50 mol-% Ethylen aufweist, verwendet werden.

40

Geträgerter Chrom-Katalysator und seine Verwendung zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von geträgerten, titanisierten Chrom-Katalysatoren gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:

10

- A) Kontaktieren eines Trägermaterials mit einem protischen Medium enthaltend eine Titanverbindung und eine Chromverbindung
- B) optionales Entfernen des Lösungsmittels,
- C) optionales Calcinieren des nach Schritt B) erhaltenen Präkatalysators und
- D) optionales Aktivieren des nach Schritt B) oder C) erhaltenen Präkatalysators in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 400°C bis 1100°C.

15

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.